

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)7月23日

発明の数 1

(全4頁)

⑩ アルミニウム、鉄及び亜鉛上の保護層製造法

⑪ 特 願 昭45-56858

⑫ 出 願 昭45(1970)6月29日

優先権主張 ⑬ 1969年6月28日 ⑭ 西ドイツ

⑮ ⑯ P 19330133

⑰ 発 明 者 クリスティアーン・リース

ドイツ連邦共和国ケルン・カルク

ツンブストラッセ67-69

⑱ 関 係人 ギュンテール・シムメルツェンフエ

ルス

ドイツ連邦共和国ヒュルト・エフ

メレン・ユリツヒ・ストラッセ1

⑲ 出 願 人 ゲールハルト・コラルディン・ゲ

ゼルシャフト・ミット・ベシユレ

ンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国ケルン・エーレ

ンフエルト・ヴァイツデルスドルフ

エル・ストラッセ215

⑳ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホ

フ

発明の詳細な説明

本発明は、アルミニウム、鉄又は鋼ならびに亜鉛又は亜鉛メッキされた表面上に、前記金属に対する同一操作条件下で酸性溶液を用いて保護層を製造する方法に関する。この方法は、特に帯状材料のために使用される。

腐蝕保護及びペイント——、ワニス——及びプラスチック層の付着を改善するために、鋼及び亜鉛又は亜鉛メッキされた表面上に酸性溶液を用いて保護層を施すことはすでに公知である。また、銅表面の場合には一般に硝酸塩化溶液を用い、亜鉛表面の場合には硝酸塩化——及びクロム酸塩化溶液を使用した。しかししずれにしてもこの方法では満足すべき結果を得ることはできなかった。それ自体良好な腐蝕保護を付与する硝酸塩層は、

ワニス塗布の後でなお変形の行なわれる場合には、ワニスの付着が不完全であるという欠点を有する。またこの点で、層を形成しない硝酸塩化法によつて製造された比較的薄い層は、実地の要求に応えない。前記要求は、なるほど亜鉛の場合にはクロム酸塩層によつて可成り良く満足されるが、しかしクロム酸塩化法は、大量の廃水が解毒されねばならず、これによつてこの方法が特に費用のかかるものになるという欠点を有する。また、亜鉛クロム酸塩層の場合ですらワニス——及びプラスチック層の良好な付着が要望されている。これは、特に高温亜鉛メッキされた鋼の表面処理の場合に当該する。

一般に、アルミニウム上にはクロム酸塩層が施される。しかしこの方法は、鉄及び鋼上に保護層を施すためには適当ではない。農実地においては、特に帯装機において、同一方法を用いて鋼及び亜鉛メッキされた、特にゼンジニア法で亜鉛メッキされた表面ならびにアルミニウム表面を処理する問題が生じる。前記金属をそれぞれのために特定溶液を使用することは比較的费用がかかる。

本発明の目的は、アルミニウム、鉄又は鋼及び亜鉛又は亜鉛メッキされた表面に保護層を製造するため単一方法を開発することであり、この方法によれば、同一操作条件下で種々の金属表面を処理することが可能である。

新規方法は、金属として計算して0.1～15%/重量の、硼素、チタン、ジルコニウム又は鉄の錯弗化物、1.0～10 g/l 量の非化物イオン及びナトリウム——メタ——ニトロベンゾールスルホネートとして計算して0.5～30 g/l の酸化剤を含有するクロム酸——、硝酸——及び硫酸を含有するクロム酸及び(又は)硝酸を含有することを特徴とする。

特に、硼素の錯弗化物溶液を使用するのが適当

3

であることが立証された。これによつて、層が後で変形されても、良好な腐蝕保護ならびにワニス及びプラスチック層に対する優れた付着基礎を成す、特に強固で耐久性ある層が製造される。

使用される前記錯弗化物は、直接添加されるか又は溶液中ではじめて形成される水溶性化合物である。後者は、金属の水溶性塩ならびに相応する量の弗化物イオンの添加によつて行なうことができる。これにより、例えば硫酸チタニウム又は塩化ジルコニウムも使用することができる。鉄は、錯弗化物としての他に、例えば硫酸塩、硝酸塩又は塩化物としても添加してよい。また、処理溶液は、本発明による金属の数個又はこれら金属の異なる塩の化合物も含有してよい。弗化物イオンは、これら錯弗化物の形で導入されない場合には、弗化水素酸もしくはその中性又は酸性塩として処理溶液に添加される。錯弗化物の形成につて化学量論的に必要な量以上の過剰の弗化物イオンは、所望のpH範囲が維持される限り有利である。被覆溶液は、殊に、遊離弗化物イオン0.1 g/l ~ 10 g/lの存在する程度の弗化物を含有しなければならない。

本発明により使用される溶液は、殊に酸化剤としてナトリウムメタネートロベンゾールスルホネートを含有する。またナトリウム塩の代りに、所望の場合には遊離酸も使用することができる。この酸化剤を使用する場合には、金属表面の処理時間を極めて大きい範囲で変化させることが可能である。

しかした、ニトロベンゾールスルホネートの代りに他の酸化剤も使用することができ、この際特に、硝酸塩化溶液用酸化促進剤として公知の酸化剤、例えば硝酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、過酸化水素及びその付加生成物、脂肪族及び芳香族ニトロ及びニトロ化合物、例えばニトログアニジン、ピクトリン酸、ニトロフェノールならびにジニトロトルオールスルホン酸及びキノンが該当する。また、異なる酸化剤の混合物も使用することができる。酸化剤は、ナトリウムメタベンゾールスルホネートとして計算して2 ~ 15 g/l 量で有利に使用される。

更に、腐形成は、層中で不溶性の酸化物を形成しかつマグネシウムと水素との間の電化列に在る金属塩を酸性溶液に添加することによつて、尚一

4

層促進され得ることが判明した。殊にこれは、亜鉛、ニッケル、コバルト及び3個のクロムの水溶性塩である。使用すべき量は、約0.1 ~ 3 g/l、殊に0.2 ~ 2 g/l である。

前記の硼素、チタン、ジルコニウム又は鉄の錯弗化物、弗化物イオン及び酸化剤に対する各数値限定は、その下限以下の量では工業的に使用することのできない保護層が生じたその上限以上の量を使用した場合にはそれに伴う一層利益が得られないことに基づく。

処理溶液は、実際には、クロム酸もしくはクロムVI化合物、硫酸又は硝酸塩及び硝酸又は硝酸塩を含まなければならない。これら化合物もしくはは相応するアニオンによつて本発明による腐形成は阻害される。それとこれらのもこれら自体が腐形成アニオンとなるからである。例えば硝酸塩の比較的少量でも、すでにワニス層の付着を減退させる。更に、クロム酸及びクロムVI化合物はその毒性及びこれと相俟つて費用のかかる廃水清浄化の故に除外されなければならない。

酸性溶液のpH値は、殊に3.0 ~ 6.8の範囲に在る。至適pH値は、金属基材及び本発明による選択された被覆溶液に左右されて変化し得る。特に、3.9 ~ 4.9の範囲が適当であることが立証された。pH値の調節は、アルカリ溶液又は酸を用いて行なうことができる。

処理時間は、殊に短くかつ一般には3 ~ 180秒、特に5 ~ 60秒である。従つて処理時間は極めて短いため、帯装盤で極めて高い帯速度を用いて操作することができ、処理のために特に大きい浴もしくは吹付け帯域を使用する必要がない。

酸性溶液の使用温度は、15 ~ 95℃、殊に40 ~ 65℃である。溶液は、浸漬一又は塗布法で、しかし殊に吹付法で又はロールコーターを用いて使用することができる。本発明による処理の前に金属表面を清浄するか又は脱脂する。この清浄化及び脱脂は、溶剤を用いるか又は常用のアルカリ性、中性又は酸性清浄剤によつて行なうことができかつ汚れ程度に左右される。

多くの場合、製造された金属弗化物並びに金属酸化物からなる層を後不動態化するのが有利である。この後不動態化は、クロム酸及び(又は)硝酸の希釈溶液もしくは酸性クロム酸塩及び(又は)硝酸塩を用いて行なうことができる。この際、pH

5

ロム酸及び(又は)硝酸もしくはその塩の濃度は、一般に0.01〜5 g/lである。

本発明の有利な実施形式は、クロムIIIイオンを含有する希釈されたクロム酸による保護層の後処理にある。この際使用される濃度は、一般に CrO_3 0.2〜3 g/l 及び Cr_2O_3 0.05〜1 g/l である。後不動態化に引続き層を乾燥する。後処理の前に水で洗浄するのが有利であるが、但し特に適当な絞り出しロールを用いて操作する場合には、この洗浄は必ずしも必要ではない。

所望ならば、後処理は金属表面の種類に応じて変化させることができる。

後処理の際場合によつては生じるクロム酸溶液の量は、常用のクロム酸塩化法と比較して少なくかつ廃水困難の生じないようにバツチ的に容易に還元することができる。

処理浴は、前記化合物を溶解することにより又は相応する濃縮物を希釈することによつて製造することができる。浴は、長時間にわたつて使用可能でありかつ幾度も出発成分で補充されて一定点に維持される。この際溶液の点とは、通常ブローフェノールブルー(遊離酸)もしくはブローフェノール(全酸)の変色点まで溶液1.0 mlを滴定するに必要な1/10 N NaOH のml量のことである。浴を同じ液体又は固体濃縮物を用いて補充する場合には、数回の補充後に追加的pH補正が必要になり得る。

この理由から、浴は、珪素、チタン、ジルコニウム及び(又は)鉄の錯化合物及び少なくとも酸化剤を含有する溶液もしくは濃縮物で有利に補充されかつ遊離酸：全酸の酸比は、1：1.05〜1：3.0、殊に1：1.5〜2.5を有する。

本発明による方法は、アルミニウム、鉄もしくは鋼、亜鉛及び亜鉛メッキされた表面上に、良好な腐蝕保護力を与えかつ優れたワニス付着性を有する均一に薄く、容易に変形可能な、均質な被覆を製造する。鋼上の層は、ネズミ色〜淡青色の光彩を呈し、亜鉛及びアルミニウム上の層は、鈍い淡灰色〜淡青色の光彩を呈する。本方法は容易に操作することができ、かつ浴は極めて長い安定時間

を有する。同じ浴は、同一操作条件下で前記金属表面のすべての種類に対して使用することができる。

次に、本発明を実施例について詳述する。

6

例 1

吹付け装置で帯鋼、ゼンジミア法で亜鉛メッキされた帯鋼ならびにアルミニウム帯に次々と保護層を施した。更に次に、これらの帯をアルカリで脱脂し、冷却水で洗浄し、引続き次の組成の溶液で処理した：

Na ₂ [BF ₄]	1.5 g/l
NaNO ₃	4.0 g/l
ナトリウム-メタ-ニトロペ ンゾールスルホネート	4.5 g/l
Zn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	0.2 g/l

pH 値を6.6に調整した。処理温度は35℃であり、処理時間は120秒であつた。引続き冷却水で洗浄しかつ帯鋼の際にはNaH₂PO₄ 0.1重量%、ゼンジミア法で亜鉛メッキされた帯の際にはクロム酸0.02重量%を含有する溶液を用いて6秒間で後不動態化した。次いで乾燥した。

しかし、層を形成する処理溶液は、帯の種類に拘わらず同じである。この処理溶液により、アルミニウム及びゼンジミア法で亜鉛メッキされた材料ならびに鋼上に薄い、均一に良質の、変形可能の、ペイント及びプラスチックに対する優れた付着性を有する層が得られた。

亜鉛表面から鋼表面又はアルミニウム表面に変わる際にも、浴の組成又は処理条件、例えば搬送速度(処理時間)、pH 値及び浴温度を変化させる必要はなかつた。

例 2

例1で記載した処理溶液の代りに、次の組成の溶液を使用した。この際も同様に良好な結果が得られた：

(NH ₄) ₂ {ZrF ₆ }	1.5 g/l
NaNO ₃	2.6 g/l
CO(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	0.5 g/l
ナトリウム-メタ-ニトロペ ンゾールスルホネート	1.0 g/l

pH 値は5.2、処理温度は70℃、処理時間は30秒であつた。

70℃以下、例えば55〜65℃及び曝露時間20〜60秒で、同様に良質の層が得られた。

例 3

吹付け装置で鋼、亜鉛メッキされた鋼及びアルミニウムより成る帯状試料上に次々に被覆を施した。どの場合にも金属帯をアルカリ性清浄剤で脱

7

脂して済淨にし、冷却水で洗淨し、次いで次の組成の溶液を用いて処理した。

弗化硼素酸亜鉛	3.0.0	g/l
亜硝酸ナトリウム	0.37	g/l
弗化アンモニウム	4.0	g/l

溶液の pH 値は、水酸化ナトリウムを用いて pH 範囲 4.3~4.9 に調節した。処理温度は約 65℃ であつた。処理の後、金属帯を冷却水で洗淨し、クロム酸溶液 (Cr-VI-イオン 0.06%, Cr-III-イオン 0.02%) で後不働態化し、次に乾燥した。処理時間を変え、異なる層重量が得られた。処理時間 60 秒では、鋼上で層重量 0.8 g/m² が、亜鉛メッキされた鋼上で層重量 2.1 g/m² が、アルミニウム上で層重量 2.4 g/m² がそれぞれ得られた。どの場合にも被覆は、淡灰色を呈し、無定形状にかつ均質に分布されかつペイントに対する優れた付着性ならびに極めて良好な耐腐蝕性を示した。

浴食荷の増大する際には、亜鉛濃度が 4.5g/l 以上、殊に 10 g/l 以上に維持されるように、被覆溶液に弗化硼素酸亜鉛を補充した。浴の弗化物活性は、必要に応じて弗化アンモニウムを添加して、弗化物イオン 2.0 g/l 以上に相応する濃度に調節しなければならぬ。亜硝酸塩濃度は、亜硝酸として計算して、殊に 0.25 g/l に、又はそれより高く調節される。pH 値は、水酸化ナトリウムを添加して、殊に 4.3~4.9 の範囲で維

8

持する。

弗化硼素酸亜鉛の添加は、金属上の磷酸化亜鉛被覆を製造する際に使用される公知の亜鉛滴定法によって容易に調節することができる。弗化物イオン含量は、電子装置例えば市販されているラインガードメーター (Lineguard Meter) 10 101A (アメリカ合衆国特許 3350284 号明細書に記載) によって有利に監視される。亜硝酸塩濃度は、常用の滴定法、例えば酸化剤として亜硝酸塩を使用し金属上に被覆を施す方法において使用される過マンガン酸滴定法によつて最も良く制御される。

⑥特許請求の範囲

1 すべての金属に対する同一操作条件下でアルミニウム、亜鉛及び鉄上に酸性溶液を用いて保護層を製造するに当り、金属として計算して 0.1~1.5 g/l 量の硼素、チタン、ジルコニウム又は鉄の錯弗化物、1.0~10 g/l 量の遊離弗化物イオン及びナトリウムメタ-ニトロベンゾ-ルメルホネートとして計算して 0.5~30 g/l の酸化剤を含有するクロム酸-、磷酸-及び蔞酸-不含の溶液を用いて、層の形成されるまで金属表面を処理しかつ場合によつては引続き形成された保護層をクロム酸及び(又は)磷酸を含有する溶液を用いて後処理することを特徴とするアルミニウム、亜鉛及び鉄上の保護層の製造法。